УДК 669.713/3

АКТИВНАЯ ЗАЩИТА ФУТЕРОВКИ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ОТ РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ

В.Е. Овчаренко, С.Г. Псахье, О.В. Лапшин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. г. Томск
E-mail: ove45@mail.ru

Рассмотрена возможность повышения эффективности защитных покрытий из особотугоплавких химических соединений на углеграфитовой подине алюминиевого электролизера. С целью предотвращения проникновения расплава алюминия через дефекты и места разрушения защитного покрытия предложено использовать в качестве подложки этого покрытия дополнительный слой из никель-алюминиевого сплава. Применительно к реальному температурному режиму эксплуатации алюминиевого электролизера проведены количественные оценки ресурса работы такого двухслойного покрытия. Показано, что двухслойные покрытия способны к самовосстановлению при взаимодействии с расплавом алюминия и позволяют значительно увеличить ресурс работы электролизера.

Введение

Предотвращение взаимодействия различных материалов с расплавами металлов является актуальной задачей в различных отраслях техники и, в первую очередь, в металлургии черных и цветных металлов. Так, например, одной из основных проблем, связанных с увеличением ресурса работы алюминиевого электролизера, является проблема предотвращения проникновения криолит-глиноземного и алюминиевого расплавов в цокольную часть электролизера. Из физико-химических представлений о характере взаимодействия криолит-глиноземного расплава и расплава алюминия с углеграфитовым материалом можно констатировать, что процесс деградации углеграфитового слоя подины определяется, в первую очередь, процессами взаимодействия последнего с алюминиевым расплавом. Другими словами, предотвращение или снижение взаимодействия алюминиевого расплава с углеграфитовой футеровкой означают увеличение времени эксплуатации электролизера. В настоящее время принято считать, что наиболее перспективными в качестве защитных покрытий на углеграфитовой подине электролизера являются покрытия из особотугоплавких химических соединений, таких как диборид титана, карбид титана, карбид гафния и карбид циркония. Особое предпочтение отдается дибориду и карбиду титана, как наиболее стойким в расплаве алюминия, с одной стороны, и имеющим достаточно высокую электропроводность, с другой стороны.

Применение защитных покрытий на рабочей поверхности подины алюминиевого электролизера из особотугоплавких химических соединений затруднено не только технологическими трудностями их нанесения, но и физико-механическими проблемами, связанными с поведением таких покрытий в условиях механического и термомеханического нагружения покрытий как в процессе их нанесения, так и в процессе эксплуатации электролизера (корпус электролизера в процессе его эксплуатации претерпевает значительные деформации из-за значительных градиентов температуры в рабочей зоне). Эти проблемы обусловлены высокой хрупкостью покрытий и наличием в них дефектов строения, обусловленных неидеальностью структуры поверхности углеграфитовой футеровки, особенностями морфологии исходного порошкового материала, технологическими режимами нанесения покрытия на подину электролизера и т.п. Преждевременное механическое разрушение (растрескивание) покрытия может происходить уже в процессе первоначального разогрева электролизера.

Результаты и обсуждение

С целью повышения термомеханической устойчивости и химической стабильности барьерного покрытия в контакте с алюминиевым расплавом предлагается применение активного покрытия в виде двухслойной композиции, способной адекватно реагировать на растрескивание верхнего слоя из особотугоплавкого соединения путем заполнения образующихся разрывов продуктом химического взаимодействия нижнего слоя покрытия с алюминиевым расплавом.

В качестве указанного активного покрытия можно рассматривать покрытие из диборида или карбида титана на подложке из никель-алюминиевого сплава. Подложка из никель-алюминиевого сплава в двухслойном покрытии играет двоякую роль: демпфирует термомеханические воздействия на хрупкий внешний слой покрытия как со стороны расплава, так и со стороны подины электролизера и одновременно является активным реагентом, обеспечивающим образование продукта химического взаимодействия с расплавом алюминия в непосредственно местах разрушения верхнего слоя защитного покрытия.

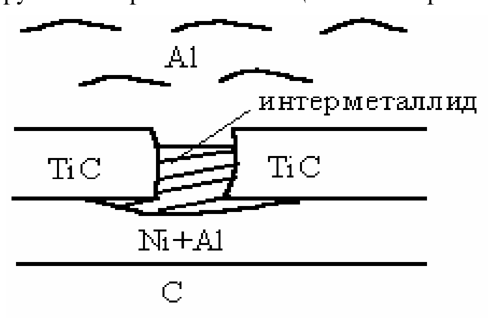


Рис. 1. *Схема "залечивания" образовавшейся трещины в слое из карбида титана двухслойного покрытия на углеграфитовой подине электролизера*

Предположим, что во внешнем слое покрытия из карбида титана образовалась трещина, через которую расплав алюминия проникает к слою из никель-алюминиевого сплава. В результате химического контакта расплава алюминия с твердым никель-алюминиевым сплавом на поверхности их контакта образуется интерметаллическое соединение никеля с алюминием (рис. 1).

Схему взаимодействия расплава алюминия с никель-алюминиевым сплавом можно представить следующим образом (рис. 2): на границе раздела компонентов происходит рост интерметаллической прослойки, граница раздела никель-алюминиевого сплава с интерметаллидной прослойкой (r_1) движется в сторону никель-алюминиевого подслоя, граница интерметаллид – расплав алюминия (r_2) – в сторону алюминиевого расплава. Уравнения движения межфазных границ r_1 и r_2 запишутся в виде:

$$(c_0 - c_1)\frac{dr_1}{dt} = D(T)\left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{r_1+0}, \qquad (1)$$

$$(c_p - c_2)\frac{dr_2}{dt} = D(T)\left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{r_2-0} - D_p(T)\left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{r_2+0}, \qquad (2)$$

где c_0 – концентрация никеля в исходном никель-алюминиевом сплаве; c_1, c_2 – граничные концентрации области гомогенности образующегося интерметаллида; c_p – предельная концентрация насыщения расплава алюминия никелем; $D(T)$ – коэффициент взаимной диффузии никеля и алюминия; $D_p(T)$ – коэффициент диффузии никеля с поверхности интерметаллида в расплав; c – текущая концентрация никеля в интерметаллической прослойке; r – пространственная координата; T – температура; t – время.

Уравнение диффузии никеля в интерметаллической прослойке:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T)\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}, \qquad (3)$$

с граничными условиями: $c(r_1)=c_1$, $c(r_2)=c_2$.

Начальные условия запишутся в виде:

$$r_1 = r_2 = r_0, \quad c(r) = c_0.$$

Здесь $r_0=\eta$ – начальное положение межфазных границ, η – исходная толщина никель-алюминиевого сплава, c_0 – исходная концентрация никеля в никель-алюминиевом слое.

По мере диффузионного взаимодействия никель-алюминиевого сплава с расплавом алюминия происходит наращивание интерметаллического продукта взаимодействия, при этом наращивание продукта взаимодействия будет происходить непосредственно в канале трещины особотугоплавкого слоя покрытия.

Одновременно с процессом образования интерметаллического соединения должно происходить его растворение в расплаве алюминия. Последнее и будет определять ресурс работы защитного покрытия подины электролизера.

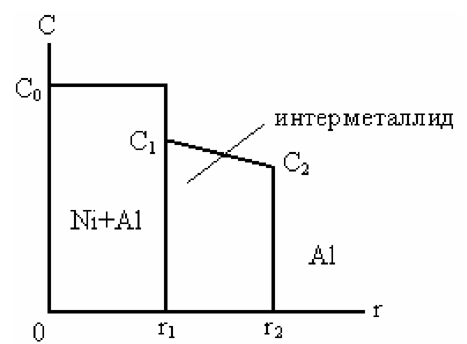


Рис. 2. Схема взаимодействия никель-алюминиевого сплава с расплавом алюминия

Проведем некоторые количественные оценки перспективности применения двухслойного защитного покрытия для предотвращения нежелательного взаимодействия расплава алюминия с подиной электролизера. Полагаем, что образование интерметаллического продукта реакции взаимодействия алюминиевого расплава с никель-алюминиевым слоем покрытия происходит в квазистационарных условиях диффузии ($\partial c/\partial t \approx 0$). Т.к. объем расплава алюминия можно считать бесконечным, то концентрация растворенного в нем никеля будет пренебрежимо малой ($c\approx 0$). Тогда в ур. (2) можно положить $D_p(T)\left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{r_2+0} \approx -c_p K(T)$ (где $K(T)=D_p(T)/\delta$, δ – толщина диффузионного слоя, за пределами которого концентрация никеля в расплаве постоянна [1]). Затем из (1) и (2) можно записать уравнение для скорости роста интерметаллического слоя, имеющего толщину $l=r_2-r_1$:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{D(T)}{l}G + \frac{K(T)c_p}{c_p - c_2}, \qquad (4)$$

где $G = \dfrac{(c_2 - c_1)(c_0 - c_1 - c_p + c_2)}{(c_p - c_2)(c_0 - c_1)}$.

Предположим, что образование и рост интерметаллической прослойки происходят при определенной характерной температуре реакции T^*, равной температуре ванны. Отсюда, интегрируя (4), получаем следующую зависимость:

$$l\frac{(c_p - c_2)}{c_p K(T^*)} - \frac{D(T^*)G(c_p - c_2)^2}{K(T^*)^2 c_p^2}\times$$
$$\times\ln\left[1 + \frac{c_p K(T^*)}{(c_p - c_2)D(T^*)G}l\right] = t. \qquad (5)$$

Используя (4) производим в (1) соответствующую замену, затем интегрируя полученное выражение, запишем:

$$r_1 - r_0 = \frac{D(T^*)(c_p - c_2)(c_2 - c_1)}{K(T^*)(c_0 - c_1)c_p}\times$$
$$\times\ln\left[1 + \frac{K(T^*)c_p}{D(T^*)G(c_p - c_2)}l\right], \qquad (6)$$

где r_0 – координата первоначального положения межфазной границы.

Соответственно, связь координат r_2 и r_0 имеет следующий вид:

$$r_2 - r_1 = l + \frac{D(T^*)(c_p - c_2)(c_2 - c_1)}{K(T^*)(c_0 - c_1)c_p} \times$$
$$\times \ln\left[1 + \frac{K(T^*)c_p}{D(T^*)G(c_p - c_2)} l\right].$$

Полное время процесса образования интерметаллического продукта на границе раздела с алюминиевым расплавом в условиях одновременного его растворения в алюминиевой ванне определим следующим образом. Пусть η – исходная толщина никель-алюминиевого сплава, тогда $r_0=h$. Из (6) находим значение толщины интерметаллической прослойки l^* в момент $r_1=0$, что соответствует полному превращению никель-алюминиевого подслоя защитного покрытия в интерметаллическое соединение:

$$l^* = \frac{D(T^*)G(c_2 - c_p)}{K(T^*)c_p} \times$$
$$\times \left\{ \exp\left[-\frac{\eta K(T^*)(c_0 - c_1)}{D(T^*)(c_2 - c_1)(c_p - c_2)} \right] - 1 \right\}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (5), находим время t^*:

$$t^* = \frac{\eta(c_0 - c_1 - c_p + c_2)}{K(T^*)c_p} + \frac{D(T^*)G(c_p - c_2)^2}{K(T^*)^2 c_p^2} \times$$
$$\times \left\{ \exp\left[-\frac{\eta K(T^*)(c_0 - c_1)}{D(T^*)(c_2 - c_1)(c_p - c_2)} \right] - 1 \right\}. \quad (8)$$

В дальнейшем локальное взаимодействие защитного покрытия с расплавом алюминия непосредственно в трещине верхнего слоя покрытия заключается в растворении интерметаллического продукта в расплаве. Используя (2) нетрудно получить, что растворение интерметаллида подчиняется следующему линейному соотношению:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{K(T^*)c_p}{c_p - c_2}, \quad (9)$$

начальные условия для которого находятся из (7) и (8): $t=t^*$, $l=l^*$.

Из (9) определим время растворения интерметаллида в расплаве алюминия (или, другими словами, время проникновения расплава алюминия к углеграфитовой подине электролизера):

$$t_k = t^* + \frac{l^*(c_2 - c_p)}{c_p K(T^*)}.$$

Считаем, что температура алюминиевого расплава составляет $T \approx 800$ °С, никель-алюминиевый подслой в защитном покрытии достаточно обеднен по алюминию ($c_0 \approx 1$), а образующейся в результате взаимодействия никель-алюминиевого сплава с расплавом алюминия интерметаллической фазой является фаза NiAl (как наиболее стабильная в системе никель-алюминий). Тогда (из [1] и [2]): $c_1=0,78$, $c_2=0,63$, $D(T) = 10^{-8} \exp\left(-\frac{100000}{8,31(T+273)}\right)$, м^2/с.

Константу скорости растворения оценим из следующих соображений. Для достижения эффекта "залечивания" трещин в карбидном слое защитного покрытия интерметаллическим продуктом реакции взаимодействия никель-алюминиевого подслоя с расплавом алюминия необходимо, чтобы скорость образования (роста) прослойки интерметаллического продукта была бы не ниже скорости растворения продукта в расплаве алюминия. Скорость роста интерметаллического соединения оценим из параболического закона: $dl/dt \sim D/l$ [2]. Приняв, что толщина образовавшейся интерметаллической прослойки составляет ~1 мм, получаем: $dl/dt \sim 10^{-10}$ м/с. Отсюда следует, что значение константы скорости растворения не должна превышать величину 10^{-10} м/с.

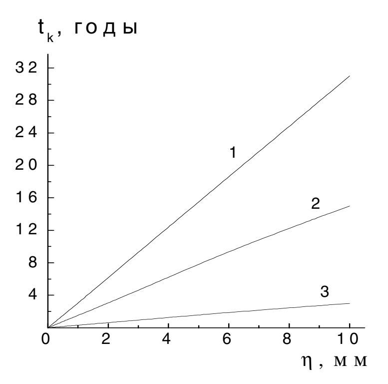


Рис. 3. *Зависимость времени сохранности никель-алюминиевого слоя под образовавшейся трещиной от его исходной толщины: 1) $K=10^{-10}$, 2) $5\cdot10^{-11}$, 3) 10^{-11} м/с*

На рис. 3 представлены расчетные зависимости времени существования никель-алюминиевого подслоя (t_k) от его толщины в защитном покрытии в условиях локального (в трещине верхнего слоя защитного покрытия) образования интерметаллического соединения NiAl при взаимодействия никель-алюминиевого подслоя с расплавом алюминия при различных значениях константы растворения интерметаллида в расплаве алюминия (K). Уменьшение величины константы растворимости интерметаллида в микротрещине карбидного слоя с 10^{-10} до 10^{-11} приводит к увеличению времени жизни двухслойного защитного покрытия примерно в 10 раз и при толщине никель-алюминиевого подслоя 2 мм время эффективной защиты подины электролизера от алюминиевого расплава может увеличиться на 5–6 лет.

Выводы

Применение для защиты подины электролизера от расплава алюминия двухслойных барьерных покрытий, состоящих из особотугоплавкого верхнего слоя и подложки из никель-алюминиевого сплава, позволяет в значительной мере активизировать защитные свойства покрытия за счет инициирования

реакции образования интерметаллического соединения непосредственно в образующихся трещинах верхнего слоя. Другими словами, двухслойное покрытие способно адекватно реагировать на изменение внешних условий (образование в покрытии трещин, изменение температуры ванны электролизера), что, оценочно, может позволить увеличить ресурс работы электролизера по меньшей мере в 2 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 556 с.
2. Найбороденко Ю.С., Итин В.И., Белозеров Б.П., Ушаков В.П. Природа фаз и кинетика реакционной диффузии в смеси порошков никеля и алюминия // Известия вузов. Физика. – 1973. – № 11. – С. 34–40.

УДК 621.039.74